



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Gebrauchsmuster**
⑩ **DE 297 10 825 U 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
D 06 N 7/00
B 32 B 29/00
B 32 B 27/10
C 08 L 3/02
C 08 L 1/00

⑳ Aktenzeichen: 297 10 825.5
㉔ Anmeldetag: 20. 6. 97
㉔ Eintragungstag: 8. 1. 98
㉔ Bekanntmachung
im Patentblatt: 19. 2. 98

DE 297 10 825 U 1

⑥⑥ Innere Priorität:

196 24 641.5 20.06.96

⑦③ Inhaber:

Biotec Biologische Naturverpackungen GmbH, 46446
Emmerich, DE

⑦④ Vertreter:

Vossius & Partner GbR, 81675 München

⑤④ Tapete bzw. Wandbekleidung aufweisend mindestens eine Schicht aus biologisch abbaubaren Werkstoffen

DE 297 10 825 U 1

- 1 -

Tapete bzw. Wandbekleidung aufweisend mindestens eine Schicht
aus biologisch abbaubaren Werkstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tapete bzw. Wandbeklei-
5 dung, bestehend mindestens aus einem mindestens zweilagigen La-
minat sowie eine Tapete umfassend ein Laminat, erhalten durch
Beschichten von Papier mittels eines biologisch abbaubaren Po-
lymeres bzw. mittels einer Biofolie durch Heisskaschieren bzw.
mittels eines Kalandrierverfahrens.

10 Tapeten sind Wandbekleidungen, früher aus z.B. Leder oder tex-
tilen Geweben wie Gobelins oder Seidentapeten, die heute im
allgemeinen als bedruckte und/oder geprägte Papierbahnen aus
ein- oder mehrlagigem Tapetenpapier, z.B. in der Breite von
53cm hergestellt werden. (Es gibt auch andere Dimensionen)

15 Für spezielle Effekte werden Tapeten durch Kunststoff-
Beschichtungen oder Imprägnierungen wasserfest bzw. waschfest
ausgerüstet, optisch aufgewertet und auch durch Aufkleben von
Belägen wie Jute, Glasseide oder -gewebe und andere Textilien,
Kork, Holz und Gras hergestellt. Den grössten Marktanteil der
20 beschichteten Tapeten besitzen die Vinyltapeten mit etwa 40%
bezogen auf die deutsche Tapetenindustrie.

Nach dem Stand der Technik werden Vinyltapeten durch Beschich-
tung mit PVC Plastisol Emulsion hergestellt. Die Beschichtung
wird aus dem PVC Rohstoff (Pulver oder Granulat) als (wässrige)
25 Emulsion mit weiteren Additiven, wie beispielsweise Treibmit-
tel, Farbpigmente, Füllstoffe hergestellt. Auch sind Beschich-
tungen des Tapetenpapiers mit PVC-Folien bekannt, bei denen
der Kaschiervorgang mittels Klebstoff durchgeführt wird.

Derzeit werden schätzungsweise 30 000 t/a PVC im Tapetenbereich in Deutschland verarbeitet. Dabei kommt es zu den PVC typischen Umweltproblemen, sowohl bei der Herstellung, wo kostenintensive Emissionsschutzmassnahmen, wie die thermische Reinigung der Ab-
5 luft, vorgeschrieben sind, als auch bei der Anwendung, wenn die Tapeten nach ihrer Nutzungsdauer unkontrolliert entsorgt werden, zumal die Problematik dem Verbraucher meist nicht bekannt ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt aufgrund der geschilderter Umstände darin, eine PVC-freie Tapete vorzuschlagen
10 bzw. das für die Herstellung der PVC-Beschichtung verwendete PVC zu ersetzen.

Als Lösung für die existierende PVC-Problematik im Tapetenbereich wird die erfindungsgemässe Verwendung von biologisch abbaubaren Kunststoffen, vorzugsweise auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, als Tapetenbeschichtung vorgeschlagen.
15

Geeignete biologisch abbaubare Kunststoffe sind aus nachfolgend aufgeführten Biopolymeren herstellbar:

- Werkstoffe, die auf natürlichen Polymeren basieren und deren
20 Syntheseleistung von der Natur erbracht werden, z.B. Stärke, Gelatine, Lignin, Cellulose;

- Werkstoffe, die auf natürliche Monomere basieren und biochemisch polymerisiert werden, z.B. Polylactide, Polyhydroxybuttersäure und Copolymere mit Valeriansäure;

25 - Werkstoffe, deren Monomere auf Basis fossiler Rohstoffe basieren, synthetisch hergestellt und chemisch polymerisiert werden, z.B. abbaubare Polyester und Copolyester, Polyesteramide, Polyesterurethane, Polyvinylalkohol, Ethylenvinylalkohol;

- Werkstoffe, die aus Mischungen, Blends und/oder Reaktionsprodukten der vorgenannten Rohstoffgruppen bestehen.

Die erfindungsgemässen Tapetenbeschichtungen auf der Basis biologisch abbaubaren Werkstoffe haben aber gemeinsam, dass sie
5 vollständig biologisch abbaubar sind, d.h. unter Kompostierungsbedingungen, wie diese in der DIN 54900 definiert sind, und in CO₂, Wasser und Biomasse als Stoffwechselendprodukt des biochemischen Kompostierungsprozesses zerfallen.

Insbesondere geeignet für die Substitution von PVC als Tapetenbeschichtung sind biologisch abbaubare Werkstoffe auf der
10 Basis von Stärke.

Im übrigen wird auf den Wortlaut der abhängigen Ansprüche 2 - 17 verwiesen, deren Inhalt integraler Bestandteil der vorliegenden Beschreibung ist.

15 Die entwicklungsgemässe Beschichtung auf der Basis des nachwachsenden Rohstoffes Stärke basiert auf der Erfindung der thermoplastischen Stärke und deren Polymermischungen mit weiteren abbaubaren Polymerkomponenten, wie aliphatische Polyester, wie beispielsweise Polymilchsäure oder Polycaprolacton, massgeschneiderte Copolyester aus aliphatischen Diolen und aliphatischen wie aromatischen Dicarbonsäuren, abbaubaren Polyesteramiden, Polyesterurethanen, Polyvinylalkohol, Celluloseester oder
20 -ether, Polyethylenoxidpolymer und/oder Mischungen davon, welche weitere abbaubare Polymerkomponenten mit thermoplastischer
25 Stärke in der wasserfreien Schmelze durch Esterreaktionen und/oder als Polymerkombinationen neue abbaubare Polymerwerkstoffe mit hohem Anteil an nachwachsenden Rohstoffen bilden, welche nach DIN 54900 kompostierbar sind. Weitere natürliche Additive sind Zuschlagstoffe und Plastifizierungsmittel, wie

beispielsweise Glycerin und deren Derivate, mehrwertige Zuckerralkohole, wie Sorbitol und deren Derivate sowie Glycerinacetate.

In der EP 397 819 wird erstmals ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischer Stärke - TPS - definiert sowie was unter dem neuen Stärkewerkstoff - TPS - zu verstehen ist und welche gravierenden Unterschiede, insbesondere in der Kunststoffverarbeitungstechnologie, zur seit längerem bekannten destrukturierten Stärke bestehen.

- 10 Die Herstellung der thermoplastischen Stärke erfolgt unter
Zuhilfenahme eines Quell- oder Plastifizierungsmittels nicht nur
ohne Zugabe von Wasser, sondern vielmehr unter Verwendung von
trockener bzw. getrockneter Stärke und/oder Stärke, die durch
Entgasung vor oder bei der Verarbeitung auf einem Feuchtig-
15 keitsgehalt von weniger als 5 Gew.% getrocknet wird. Stärken
enthalten als native Stärken handelsüblich 14% Wasser, Kartoffelstärke sogar 18% natürliche Feuchtigkeit als Ausgleichsfeuchte, welche Feuchtigkeit, wie vorgeschlagen, mindestens teilweise zu entfernen ist.

20

- Wenn eine Stärke mit mehr als 5% Feuchtigkeit unter Druck und Temperatur plastifiziert bzw. verkleistert wird, entsteht immer eine destrukturierte Stärke und der Herstellvorgang der destrukturierten Stärke ist endotherm. Der Herstellvorgang der
25 thermoplastischen Stärke ist dagegen ein exothermer Vorgang, denn die im wesentlichen wasserfreie (< 5%), native Stärke wird in einem Extrusionsprozess mit einem Zuschlagstoff/-Plastifizierungsmittel (z.B. Glycerin, Glycerintriacetat, Sorbitol), der die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigt, homoge-

nisiert und durch Zuführung von mechanischer Energie und Wärme in einem Temperaturbereich von 100 - 300°C geschmolzen. Zudem betragen die kristallinen Anteile bei der TPS weniger als 5%, wobei die kristallinen Anteile unverändert bleiben. Bei destrukturierter Stärke sind die kristallinen Anteile unmittelbar nach der Herstellung ebenfalls gering, doch nehmen diese bei Lagerung von destrukturierter Stärke wieder zu. Dieses Merkmal widerspiegelt sich auch im Glasumwandlungspunkt, welcher bei thermoplastischer Stärke bei minus 40°C verbleibt, während ver-
5 gleichsweise er bei destrukturierter Stärke wieder auf über 0°C ansteigt. Aus diesen Gründen wird destrukturierte Stärke und Werkstoffe auf Basis destrukturierter Stärke bei Lagerung allmählich relativ spröde.
10

Bei der Herstellung der Polymermischungen auf Basis von Stärke, wie vorzugsweise thermoplastischer Stärke, werden Phasenvermittler für die Homogenisierung der hydrophilen und polaren Stärke-Polymerphase und der hydrophoben und unpolaren Polymerphase verwendet, die entweder zugefügt werden oder vorzugsweise bei der Herstellung der Polymermischung in situ entstehen. Als
15 Phasenvermittler werden Blockcopolymere verwendet, die u.a. in der WO 91/16375, EP 0 539 544, US 5 280 055 und EP 0 596 437 ausführlich beschrieben sind. Die intermolekulare Compoundierung dieser unterschiedlichen Polymeren erfolgt unter definierten Temperatur- und Scherbedingungen zu verarbeitungsfähigen
20 Granulaten. Diese thermoplastischen Blends werden durch Ankopplung der Phasengrenzflächen zwischen den wenig verträglichen Polymeren technologisch so hergestellt, dass die Verteilungsstruktur der dispersen Phase bei der Verarbeitung durch das optimale Verarbeitungsfenster (Temperatur- und Scherbedingungen) erreicht wird. Durch diese Verfahrensparameter wird ei-
25
30

ne permanente Umlagerung der Molkularstruktur zu thermoplastischer Stärke bzw. zu Stärkederivaten mit einem Substitutionsgrad von ca. 0,8 oder mehr erzeugt. Es ist aber auch möglich, dass Polymere, wie z.B. Polyesteramide, aliphatische Polyester und Co-Polyester sowie eine Reihe weiterer nachfolgend definierter Polymere diese Funktion übernehmen können.

Damit ergibt sich nun der gewichtige Vorteil, dass bei der Herstellung, insbesondere von Polymermischungen, basierend auf - TPS - nicht zwingend zunächst die -TPS - durch Umwandlung aus nativer Stärke mit einem niedermolekularen Plastifizierungsmittel hergestellt werden muss, bevor das weitere Polymer dazu dosiert wird, sondern dass quasi in einem Arbeitsgang durch Mischen von nativer Stärke oder Stärkederivate mit dem zusätzlichen abbaubaren hydrophoben Polymer unter trockenen Bedingungen in der Schmelze die Polymermischung hergestellt werden kann, wobei die darin enthaltene Stärke thermoplastisch verarbeitbar ist. Damit entfällt die Notwendigkeit des zunächst Zumischens eines niedermolekularen Plastifizierungsmittels, wie z.B. Glycerin. Als geeignete hydrophobe abbaubare Polymere erweisen sich besonders aliphatische Polyester, Polyester copolymere, Polyesteramide, Polyesterurethane und/oder Mischungen davon. Besonders Copolymere Polyester und Polyesteramide zeigen sehr vorteilhafte Eigenschaftsverbesserungen der Stärkepolymerwerkstoffe auf, die besonders die hydrophoben Eigenschaften positiv beeinflussen. Durch die intermolekulare Ankopplung an die Stärkepolymerphase und die homogene Verteilung der Polymerteilchen wird Einfluss genommen auf die physikalischen Eigenschaften. Insbesondere die hydrophoben Eigenschaften der Stärke-Kunststoffe werden erheblich gesteigert. Die Feuchtigkeitsresistenz wird verbessert und die Versprödungstendenzen der Stärke - TPS-Kunststoffe deutlich

20.05.97

- 7 -

abgesenkt. Daneben eignen sich aber auch aliphatische Polyester und Polyesterurethane für die Umwandlung der nativen Stärke in - TPS -, wobei gleichzeitig die genannten Polymere als Mischkomponenten zur - TPS - für die Herstellung von biologisch abbaubaren Polymermischungen verwendet werden können und den Phasenvermittler durch Umesterung in situ bilden.

Geeignete biologisch abbaubare Werkstoffe zur Substitution von PVC im Tapetenbereich sind PLA, Polyester, Polyesteramide, Cellulosederivate und besonders Polymermischungen auf der Basis des nachwachsenden Rohstoffes Stärke, die beispielsweise in den Patenten und Patentanmeldungen der BIOTEC beschrieben sind, besonders in:

EP 539 544

EP 542 155

15 PCT/EP 93/117 666

WO 95/04104

WO 96/19599

WO 96/31561

DE 196 24 641 (nicht veröffentlicht, liegt als Anlage 1 bei)

20 CH 1965/96 (nicht veröffentlicht, liegt als Anlage 2 bei)

Die Inhalte der genannten Patent-Druckschriften gelten hiermit als integraler Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Für die Herstellung von Tapeten mit einer Beschichtung auf der Basis der zuvor beschriebenen Biokunststoffe, besonders aus modifizierter thermoplastischer Stärke ist es nun möglich, zu-

nächst aus den erwähnten, biologisch abbaubaren Polymermischungen ein Granulat herzustellen und anschliessend in einem zweiten Verfahrensschritt aus diesem Granulat eine Folie zu produzieren nach den bekannten Verfahren der kunststoffverarbeitenden Industrien als Blas- oder Flachfolie.

Es ist aber auch möglich, nach dem patentierten Verfahren DE 42 28 016.8 die Folie direkt in einem kontinuierlichen, einstufigen Prozess aus den Rohstoffen herzustellen.

10 Folien aus biologisch abbaubaren Werkstoffen, insbesondere Stärkefolien aus den vorgenannten Polymermischungen, werden durch Heisskaschierung der thermoplastischen Folien auf das Tapetenpapier aufgebracht, entweder vor der Bedruckung und gegebenenfalls Prägung oder nachdem das Tapetenpapier bedruckt ist
15 anschliessend vor der gegebenenfalls stattfindenden Prägung. Die Folien enthalten, wenn erforderlich, Fasern und/oder Füllstoffe wie Kreide, Kalk, Kaolin, Titandioxid und gegebenenfalls Pigmente und Hilfsstoffe als Materialschutz, wie Konservierungsmittel, Stabilisatoren, UV-Schutz und andere Hilfsmittel,
20 wenn die Oberflächenstruktur und -eigenschaften verändert werden sollen. Folien aus Biokunststoffen besitzen eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit ($> 500 \text{ g/m}^2 \text{ d}$), die für beschichtete Tapeten vorausgesetzt wird.

25 Die Beschichtung findet mittels eines Kalanders als Walzprozess statt, indem unter Druck und erhöhter Temperatur durch übereinander angeordnete beheizte Walzen aus Metall, die teilweise auch elastisch, z.B. mit Gummi beschichtet sind oder als Präge-

walzen aus Metall und Gegenwalze aus einem Papier bestehen, die Folie mit dem Tapetenpapier verbunden wird. Bei diesem Beschichtungsprozess im Heisskalanders werden die thermoplastische Folie aus biologisch abbaubaren Werkstoffen und das Tapetenpapier unter geeigneten Walzendrücken, -temperaturen und -antriebsgeschwindigkeiten in definierten Bahnen zwischen den Kalanderswalzen hindurchgeführt, wobei sie bestimmte Dicken-, Dichte- und Transparenz- bzw. Mattigkeitswerte oder auch Oberflächeneffekte, wie Glanz, Glätte und Prägungen erhält. Neben der für die Tapetenindustrie neuen energieschonenden und emissionsfreien Beschichtungstechnologie wird im Kalanderverfahren die gewünschte Oberflächenwirkung der Tapete gleichzeitig ausgeführt. Aufgrund der vielfältigen Variationsmöglichkeiten der neuen wasserdampfdurchlässigen Beschichtung aus Biokunststoffen und der Beschichtungstechnologie werden die spezifischen Anforderungen in der Tapetenindustrie erfüllt und dabei die PVC-Beschichtung als Stand der Technik substituiert.

Dabei wird die übliche energie- und emissionsbelastete Verfahrenstechnik PVC-haltigen Plastisol/Emulsionsbeschichtung der Tapeten verlassen.

Die PVC Plastisol Emulsion wird üblicherweise in einem Rotationssiebdruckverfahren, aber auch im Tiefdruckverfahren, und in mehreren Farbauftragswerken auf einen Papierträger als Tapetenunterlage aufgebracht, bei erhöhter Temperatur > 120°C getrocknet und bei weiter erhöhter Temperatur > 200°C gegebenenfalls aufgeschäumt.

Die PVC-Emulsion kann auch in einem Prägeverfahren durch beheizte Prägewalzen bei etwa 130°C verarbeitet und die Tapete durch Bedruckung mit Tiefdruckfarben hergestellt werden.

Die neue vorgeschlagene Verfahrenstechnik ist wesentlich einfacher, energieschonender und emissionsfrei. Die aus der Schmelze hergestellte Stärkefolie wird in einem Siegelprozess mit dem Tapetenpapier verbunden, indem jeweils das verwendete Papier in
5 einem Gewicht von 80 - 130 g/qm und die Stärkefolie ebenfalls in einem Gewicht von etwa 80 - 130 g/qm von der Rolle durch eine Kaschieranlage mit beheizten Walzen unter erhöhtem Druck bei einer Temperatur von ca. 70°C, eventuell je nach Zusammensetzung der Biofolie auch bei 30 - 150°C, gefahren und an-
10 schliessend, wie bekannt, endgültig zu einer Relieftapete konfektioniert wird.

Besonders vorteilhaft für die Herstellung beschichteter Tapeten sind die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit von Biokunststoffen (z.B. BIOFLEX der Firma Biotec, Biologische Naturverpackungen
15 GmbH, D-46 446 Emmerich, BF 102/14 von 600 g Wasser/m². d) und die gute Bedruckbarkeit der Folienoberfläche ohne Vorbehandlung.

Das Prinzip der zuvor beschriebenen Herstellung von bedruckten und gegebenenfalls geprägten Tapeten unter Verwendung von Biokunststoffen kann vielfältig für andere Anwendungen genutzt
20 werden, beispielsweise zur Herstellung von flexiblen Verpackungen aus einem bedruckten Laminat aus Papier und Biofolie, die biologisch abbaubar sind.

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden
25 Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Herstellung einer beschichteten Tapete mit BIOFLEX BF 102/14

(Zusammensetzung Folie: TPS = 35%, PCL = 65%)

ROHSTOFFE:

Papier, Kyro 90 g/m² holzhaltig, ungestrichen, wird von der Rolle verarbeitet.

- 5 BIOFLEX-Folie, hergestellt als Blasfolie, wird mit einem Flächengewicht von 90 g/m² von der Rolle verarbeitet.

Beide Bahnen werden in einem Kalandrierprozess durch beheizte Walzen unter erhöhtem Druck zusammengefügt und so das Laminat erhalten.

- 10 Das Laminat wird in einem weiteren Verfahrensschritt durch einen Kalandrier gefahren, der als Prägekalandrier aus zwei Walzen besteht, deren untere als Negativ aus einer Oberfläche aus Pappschichten besteht und deren obere Walze als Positiv aus Stahl besteht, die Prägung wird unter erhöhtem Druck bei 25°C durchgeführt.
15 geführt. Der Liniendruck im Prägekalandrier beträgt 20 bar.

- Die Bedruckung erfolgte im Siebdruckverfahren, die in der kontinuierlichen Tapetenanlage nach dem Kalandrieren und Prägen in 9 verschiedenen Farbwerken durchgeführt wird, wobei im 1. Farbwerk die Deckschicht aufgetragen wird. Hinter jedem Farbwerk
20 wird die Bedruckung durch einen Trocknungsprozess fixiert. Es kamen nur Wasserfarben zum Einsatz.

- Die so hergestellte PVC-freie Tapete wurde in den Folgeschritten formatiert auf eine Breite von 53cm und eine Länge von 10,05m, aufgerollt und verkaufsfertig verpackt. Als Verpackungsmaterial für die Tapetenrolle wurde eine Folie auf Stärkebasis verwendet.
25

2. Beispiel

Herstellung einer beschichteten Tapete mit BIOFLEX Stärkefolien

Rohstoffe:

Papier, Duplex 2-lagig, ca. 120 g/m² mit holzhaltiger Unter-
5 schicht und holzfreier Oberschicht wird von der Rolle verarbeitet.

BIOFLEX Folie, hergestellt nach dem Flachfolienverfahren, mit
einem Flächengewicht von 110 g/m² wird von der Rolle verarbeitet. Die BIOFLEX Folie besteht aus einem Polymerblend aus TPS =
10 45% und einem aliphatisch-aromatischen Copolyester = 55%.

Beide Bahnen werden im Kalandrierprozess unter erhöhtem Druck
bei 30 bar und erhöhter Temperatur bei 80°C laminiert.

Das Laminat wird im Tiefdruckverfahren mit 9 Farbwerken bedruckt, wobei im 1. Farbwerk die Deckschicht aufgetragen wird.
15 Nach jedem Farbauftrag wird die frisch aufgetragene Farbe durch einen Trocknungsprozess, hier Infrarottrocknung, fixiert.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird die bedruckte Roh-
tape zur Prägung durch einen Prägekalander, bestehend aus zwei
Walzen, gefahren, deren untere als Negativ aus einer Oberfläche
20 aus mehrlagiger Pappe besteht und deren obere Walze als Positiv aus Stahl besteht.

Die Prägung wird unter erhöhter Temperatur - bei 80°C - und erhöhtem Druck - 30 bar Liniendruck - durchgeführt.

Beispiel 3.

Das Beispiel 3 wurde analog dem Beispiel 2 durchgeführt, aber mit einer Stärkefolie als Flachfolie folgender Zusammensetzung:

BIOFLEX GS 902, TPS = 37,6%, Cellulosediacetat 46,8%, PCL =
5 15,6%

Beispiel 4.

Das Beispiel 4 wurde analog dem Beispiel 2 + 3 durchgeführt, aber mit einer Stärkefolie als Flachfolie folgender Zusammensetzung:

10 BIOFLEX BF 102, TPS = 47,6%, PCL = 52,4%

Beispiel 5.

Das Beispiel 5 wurde analog dem Beispiel 2, 3 + 4 durchgeführt, aber mit einer Stärkefolie als Flachfolie mit 80 g/m² folgender Zusammensetzung:

15 BIOFLEX GF 102/20, Polymerblend auf der Basis von

TPS auf Basis Maisstärke = 39,5% + Polylactid Lacea H 100 J
(Mitsui Toatsu) = 60,5%

Beispiel 6.

Das Beispiel 6 wurde analog dem Beispiel 5 durchgeführt, aber
20 mit einer Stärkefolie als Flachfolie mit 80 g/m² folgender Zusammensetzung:

BIOFLEX GF 102/21, Polymerblend auf der Basis von

TPS auf Basis Kartoffelstärke = 31,8%

20.08.97

- 14 -

+ Polyesteramid Bayer BAK 1095 = 68,2%

TPS = thermoplastische Stärke gemäss EP 0 397 819 mit einem plastifizierenden Zuschlagstoff.

Die oben angeführten Beispiele 1 - 6 dienen lediglich zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung und können selbstverständlich x-beliebig erweitert, ergänzt oder abgeändert werden. Ergänzend sei noch festgehalten, dass es sich bei der Abkürzung TPS um thermoplastische Stärke gemäss der EP 0 397 819 handelt, enthaltend einen plastifizierenden Zuschlagstoff. Wie eingangs erwähnt, kann es sich bei diesem plastifizierenden Zuschlagstoff sowohl um eine niedermolekulare Substanz handeln, wie beispielsweise Glycerin oder Sorbitol, oder aber auch um Polymere-Komponenten, welche durch im wesentlichen wasserfreies Mischen mit nativer Stärke in der Schmelze Veresterungsreaktionen eingehen können.

Ansprüche:

1. Tapete bzw. Wandbekleidung, bestehend mindestens aus einem mindestens zweilagigen Laminat, dadurch gekennzeichnet, dass das Laminat mindestens eine Papierfolie aufweist sowie eine mit
5 der Papierfolie verbundene Schicht aus einem biologisch abbaubaren Polymeren bzw. einer Polymermischung.
2. Tapete nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung mindestens eine Polymerkomponente aufweist, basierend auf einem natürlichen Po-
10 lymer bzw. einem Polymer auf der Basis nachwachsender Rohstoffe.
3. Tapete nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung Stärke, Gelatine, Lignin, Cellulose, Derivate der vorge-
15 nannten Materialien und/oder Mischungen davon umfasst.
4. Tapete nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung auf natürlichen Monomeren basiert und erhältlich ist durch biochemische Polymerisation, d.h. auf beispielsweise Po-
20 lylactiden, Polyhydroxibuttersäure sowie Copolymere mit Valeriansäure und/oder fermentativ hergestellten Polyester basiert.
5. Tapete nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung auf Monomeren auf Basis fossilere Rohstoffe basiert und
25 erhältlich ist, durch synthetische bzw. chemische Polymerisation, d.h. z.B. auf abbaubaren Polyestern und Copolyestern, Polyesteramiden, Polyesterurethanen, Polyvinylalkohol, Ethylenvinylalkohol und/oder Mischungen davon basiert.

6. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung erhältlich ist durch Mischen in der Schmelze von thermoplastischer Stärke, nativer Stärke oder Derivaten davon mit
- 5 mindestens einem aliphatischen Polyester, einem Copolyester mit aliphatischen und aromatischen Blöcken, einem Polyesteramid, einem Cellulosester oder Aether, Polyvinylalkohol, einem Polyesterurethan, einem Polyethylenoxidpolymer und/oder Mischungen davon bei einem Wassergehalt von < 1 Gew.%, wobei die thermo-
- 10 plastische Stärke optional zunächst aus nativer Stärke oder Derivaten davon durch Mischen in der Schmelze mit Glycerin, Glycerinacetat und/oder Sorbitol oder einem anderen geeigneten niedermolekularen Plastifizierungsmittel erhältlich ist, bei einem Gewässergehalt von < 5 Gew.%.
- 15 7. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung mindestens Stärke, beispielsweise in Form von destrukturierter oder thermoplastische Stärke enthält und/oder als biologisch abbaubares Polymer und/oder gegebenenfalls als Plastifizier- oder Quellmittel der Stärke ein Polymer aus der nach-
- 20 folgenden Aufzählung:

Aliphatische und teilaromatische Polyester aus

- A) linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexadiol oder bevorzugt Butandiol und/oder
- 25 gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren,

wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/-
oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen
Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und/-
oder gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren,
5 wie beispielsweise Terephthalsäure oder Isophthalsäure
oder Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls
geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie bei-
spielsweise Trimellitsäure oder

- 10 B) aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, bei-
spielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure
oder deren Derivaten, beispielsweise Epsiloncaprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus A und B,

15

wobei die aromatischen Säuren nicht mehr als 50 Gew.% Anteil,
bezogen auf alle Säuren, ausmachen;

Aliphatische Polyesterurethane aus

20

- C) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen,
wie beispielsweise Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol,
bevorzugt Butandiol, und/oder gegebenenfalls cycloalipha-
tischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cy-
25 clohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen
Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise
1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen
bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure
oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphati-
30 schen und/oder aromatischen bifunktionellen Säuren, wie

beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und Terephthalsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

5 D) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise Epsilon-caprolacton,

10 oder einer Mischung oder einem Copolymer aus C) und D), und

E) aus dem Reaktionsprodukt von C) und/oder D) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls höherfunktionellen Isocyanaten,
15 z.B. Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und/oder höherfunktionellen Alkoholen, z.B. Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol,
20

wobei der Esteranteil C) und/oder D) mindestens 75 Gew.%, bezogen auf die Summe aus C, D) und E) beträgt;

25 Aliphatisch-aromatische Polyestercarbonate aus

F) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol, bevorzugt Butandiol, und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen hö-

30

herfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren wie beispielsweise Trimellitsäure oder

5
10 G) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, beispielsweise Epsiloncaprolacton

15 oder einer Mischung oder einem Copolymer aus F) und G) und

H) einem Carbonatanteil, der aus aromatischen bifunktionellen Phenolen, bevorzugt Bisphenol-A und Carbonat-spendern, beispielsweise Phosgen, hergestellt wird,

20

wobei der Esteranteil F) und/oder G) mindestens 70 Gew.%, bezogen auf die Summe aus F), G) und H) beträgt;

Aliphatische Polyesteramide aus

25

I) einem Esteranteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexandiol, Butandiol, bevorzugt Butandiol, Cyclohexandimethanol, und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, z.B. 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol, sowie aus linearen

30

und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, bevorzugt Adipinsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Säuren, z.B. Trimellitsäure, oder

K) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure, oder Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise Epsiloncaprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus I) und K), und

L) einem Amidanteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Aminen, z.B. Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure oder Adipinsäure, oder

M) aus einem Amidanteil aus säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, bevorzugt Σ -Laurinlactam und besonders bevorzugt Σ -Caprolactam,

oder einer Mischung aus L) und M) als Amidanteil, wobei

der Esteranteil I) und/oder K) mindestens 30 Gew.%, bezogen auf die Summe aus I), K), L) und M) beträgt.

8. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung gegebenenfalls thermoplastische oder destrukturierte
5 Stärke enthält sowie als Plastifizier- oder Quellmittel bzw. als weiteres abbaubares Polymer ein Polyestercopolymer, erhältlich durch Polykondensation von einerseits mindestens einem Diol aus der Reihe 1,2-Ethandiol, 1,3- Propandiol, 1,4- Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol mit andererseits mindestens
10 einer aromatischen di-Carbonsäure, wie beispielsweise Terephthalsäure und gegebenenfalls mindestens einer aliphatischen Di-Carbonsäure, wie Adipinsäure und/oder Sebacinsäure.

9. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung
15 gegebenenfalls Stärke, wie thermoplastische Stärke enthält sowie als Plastifizier- oder Quellmittel oder als weiteres abbaubares Polymer ein aliphatischer Polyester bzw. Copolyester, wie beispielsweise Polymilchsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxybenzoesäure, Polyhydroxybuttersäure-
20 Hydroxyvaleriansäure-Copolymer oder polycaprolacton.

10. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung
gegebenenfalls Stärke, wie thermoplastische Stärke enthält sowie als Plastifizier- oder Quellmittel und/oder als weiteres,
25 biologisch abbaubares Polymer mindestens ein Polymer der nachfolgenden Liste:

- oligomere Polyesteramide mit einem Molgewicht ab 300, vorzugsweise ab 1000, sowie polymere Polyesteramide ab 1000 mol/Gew., vorzugsweise über 10 000, erhältlich durch Synthese aus den nachfolgenden Monomeren:

5

Dialkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol u.a. und/oder Dicarbonsäure wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u.a. auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.)

10 und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton u.a. und/oder Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin usw. und/oder cyclische Lactame wie -Caprolactam oder Laurinlactam usw.

und/oder -Aminocarbonsäuren wie Aminocapronsäure usw.

15 und/oder Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethylen-diamin, Diaminobutan usw.

11. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekenn-
20 zeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung gegebenenfalls Stärke, wie thermoplastische Stärke enthält, sowie ein Celluloseacetat, -propionat und/oder -butyrat oder ein Gemisch davon und/oder Celluloseester in Form eines Mischesters, bei dessen Herstellung als Veresterungskom-
25 ponente ein Säuregemisch, mindestens zwei der nachfolgenden Karbonsäuren enthaltend, verwendet wird:

- Essigsäure
- Propansäure
- Buttersäure
- 30 - Valeriansäure.

12. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer bzw. die Mischung gegebenenfalls Stärke, wie thermoplastische Stärke enthält sowie mindestens eine weitere Komponente, wie ein Additiv, Zuschlagstoff oder Füllstoff, wie ein Weichmacher, ein Stabilisator, ein Antiflammmittel, ein weiteres biologisch abbaubares Biopolymer, wie Celluloseester, Cellulose, Polyhydroxybuttersäure, ein hydrophobes Protein, Polyvinylalkohol, Gelatine, Zein, Polysaccharid, Polylactid, Polyvinylacetat, Polyacrylat, ein Zuckeralkohol, Schellack, Casein, ein Fettsäurederivat, Pflanzenfasern, Lecithin oder Chitosan.

13. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Laminat erhältlich ist durch Heisskaschieren einer aus dem biologisch abbaubaren Polymeren bzw. die Mischung hergestellten, thermoplastischen Folie auf die Papierfolie.

14. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Papierfolie und/oder die mit der Papierfolie verbundene Schicht Fasern und/oder Füllstoffe, wie Kreide, Kalk, Kaolin, Titandioxid, Pigmente und/oder weitere Hilfsstoffe, wie Konservierungsmittel, Stabilisatoren, UV-Schutz und/oder die Oberflächenstruktur- und Eigenschaften-verändernde Hilfsmittel enthält.

25

15. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Laminat erhältlich ist durch Beschichten der Papierfolie mittels der Folie aus biologisch abbaubarem Polymer bzw. der Mischung mittels eines Kalanders als Walzprozess, indem unter Druck und erhöhter Temperatur durch übereinander angeordnete, beheizte Walzen aus Metall, die gegebenenfalls auch

30

elastisch, z.B. mit Gummi beschichtet sind, die Folie mit dem Tapetenpapier verbunden wird.

16. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Laminat erhältlich ist durch Beschichten der Papierfolie im Heisskalander, wobei die thermoplastische Folie aus biologisch abbaubarem Polymer bzw. Werkstoff und das Tapetenpapier unter geeigneten Walzendrücken, Temperaturen und Antriebsgeschwindigkeiten in definierten Bahnen zwischen den Kalandrerwalzen hindurchgeführt werden, wobei sie bestimmte Dicken-, Dichte- und Transparenz- bzw. Mattigkeitswerte oder auch Oberflächeneffekte, wie Glanz, Glätte und Prägungen erhalten.

17. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Papierfolie bzw. das verwendete Papier in einem Gewicht von 80 - 130 g/m² und die Folie aus biologisch abbaubaren Polymeren bzw. auf Basis thermoplastischer Stärke ebenfalls ein Gewicht von etwa 80 - 130 g/m² aufweist, und das Laminat erhältlich ist durch Hindurchführen der Folien durch eine Kaschieranlage mit beheizten Walzen in einem Temperaturbereich von 30 - 150°C, vorzugsweise ca. 70°C.

DERWENT-ACC-NO: 1998-064661

DERWENT-WEEK: 200023

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Biodegradable wall covering easily made using little energy, avoiding environmental pollution in manufacture and disposal is laminate of paper and biodegradable polymer, preferably natural polymer, e. g. starch, or polymer based on renewable raw material

INVENTOR: LOERCKS J; NEUMANN F ; POMMERANZ W ; SCHMIDT H

PATENT-ASSIGNEE: BIO-TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN [BIOTN] , BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMB[BIOTN] , TAPETENFABRIK GEBR RASCH GMBH & CO[TAPEN]

PRIORITY-DATA: 1996DE-1024641 (June 20, 1996) , 1997DE-2010825 (June 20, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 29710825 U1	January 8, 1998	DE
WO 9858798 A1	December 30, 1998	DE
AU 9875453 A	January 4, 1999	EN
EP 991520 A1	April 12, 2000	DE

DESIGNATED-STATES: AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE GH GM GW HU ID IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU Z W AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
AU 9875453A	N/A	1998AU-075453	June 18, 1998
EP 991520A1	N/A	1998EP-923024	June 18, 1998
WO1998058798A1	N/A	1998WO-IB00940	June 18, 1998
EP 991520A1	Based on	1998WO-IB00940	June 18, 1998

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08J5/18 20060101
CIPS	B32B27/10 20060101
CIPS	B32B9/02 20060101
CIPS	B32B9/06 20060101
CIPS	C08J3/00 20060101
CIPS	C08L1/00 20060101
CIPS	C08L29/04 20060101
CIPS	C08L3/00 20060101
CIPS	C08L3/02 20060101
CIPS	C08L31/04 20060101
CIPS	C08L33/08 20060101
CIPS	C08L5/00 20060101
CIPS	C08L67/00 20060101
CIPS	C08L71/02 20060101
CIPS	C08L75/06 20060101
CIPS	C08L77/12 20060101
CIPS	C08L89/00 20060101
CIPS	C08L97/00 20060101
CIPS	F42B12/76 20060101
CIPS	F42B5/30 20060101

RELATED-ACC-NO: 1998-001196 1998-064662

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 29710825 U1

BASIC-ABSTRACT:

A wall covering consists of a laminate of paper and a biodegradable polymer (s) (I).

Preferably (I) is based on natural polymer(s) and/or polymer(s) based on renewable raw materials. Suitable (I) are (a) starch, gelatin, lignin, cellulose and their derivatives; (b) polymers obtained by biochemical polymerisation of natural monomers, e.g. polylactides, polyhydroxybutyric acid, copolymers with valeric acid and/or polyesters prepared by fermentation; and (c) polymers based on monomers based on fossil raw materials and prepared by synthetic or chemical polymerisation, e.g. (co)polyesters, polyester-amides, polyester-urethanes, polyvinyl alcohol (PVA) and/or ethylene/vinyl alcohol. Mixtures obtained by mixing thermoplastic starch, natural starch or their derivatives in the melt with aliphatic polyester, copolyester with aliphatic and aromatic blocks, polyester-amide, cellulose ester or ether, PVA, polyester-urethane and/or polyethylene oxide polymer with a water content < 1 wt.% are also suitable.

USE - The material is also useful for numerous other applications, e.g. as flexible packaging.

ADVANTAGE - The wall covering is free from polyvinyl chloride, which causes environmental problems not only during manufacture, where high cost emission control is necessary, but also after use if disposal is not controlled. The use of the biodegradable polymer solves this problem. Production of the wall covering is simple, uses little energy and avoids emissions. The material also has high water vapour permeability and good printing properties.

TITLE-TERMS: BIODEGRADABLE WALL COVER EASY MADE ENERGY
AVOID ENVIRONMENT POLLUTION MANUFACTURE
DISPOSABLE LAMINATE PAPER POLYMER PREFER
NATURAL STARCH BASED RENEW RAW MATERIAL

DERWENT-CLASS: A18 A23 A25 A93 P73 Q41

CPI-CODES: A09-A07; A12-P01; A12-R07;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ; D01 D11 D10
D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F24 F29
F26 F34 H0293 P0599 G3623 R01863
107779; H0317; S9999 S1285*R; S9999
S1387;

Polymer Index [1.2] 018 ; G3714 P0599
D01 F70 R24033 95972; S9999
S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.3] 018 ; D01 D11 D10
D19 D18 D31 D50 D76 D90 F34 P0599
R01868 99417; S9999 S1285*R; S9999
S1387;

Polymer Index [1.4] 018 ; G3634 D01
D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50
D76 D86 F24 F29 F26 F34 H0293 P0599
G3623 R01852 90356; S9999 S1285*R;
S9999 S1387;

Polymer Index [1.5] 018 ; G3634*R D01
D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D76 F24
F34 H0293 P0599 G3623; S9999
S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.6] 018 ; G3667 G3645
G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D42
D63 D76 F24 F34 F41 H0293 P0599
G3623; S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.7] 018 ; G3645*R
G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D42
D63 D76 F24 F34 H0293 P0599 G3623;
S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.8] 018 ; G3645 G3634
D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42
D50 D63 D76 F24 F34 F41 H0293 P0599
G3623 R01853 133916 90357; S9999

S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.9] 018 ; G3645 G3634
G3623 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31
D42 D50 D63 D76 D93 F24 F34 F41
H0293 P0599 R24041 135405; S9999
S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.10] 018 ; G3678*R
G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D42
D76 F24 F34 H0293 P0599 G3623;
S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.11] 018 ; G3645
G3634 G3623 D01 D03 D11 D10 D23
D22 D31 D42 D50 D63 D76 D93 F24 F34
F41 H0293 P0599 R24042 199337;
S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.12] 018 ; G4068
G2131 D01 D10 D11 D22 D23 D32 D46
D50 D76 D86 F43; P1978*R P0839 D01
D50 D63 F41; P0055; H0000; H0011*R;
S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.13] 018 ; P0599 D01
D11 D10 D50 D63 D84 F41 R24028
104420 199304; S9999 S1285*R; S9999
S1387;

Polymer Index [1.14] 018 ; G2119
G2108 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76
D87 F31 F30 F36 F35; P0839*R F41 D01
D63; H0293; H0000; S9999 S1285*R;
S9999 S1387;

Polymer Index [1.15] 018 ; G2120
G2108 D01 D60 F35 D11 D10 D50 D85
F27 F26 F36; P0839*R F41 D01 D63;
H0011*R; S9999 S1285*R; S9999
S1387;

Polymer Index [1.16] 018 ; G2131 D01

D23 D22 D31 D42 D50 D77 D86 F43
 R01295 5938; P1978*R P0839 D01 D50
 D63 F41; P0055; H0000; S9999
 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.17] 018 ; G2120
 G2108 D01 D60 F35 D11 D10 D50 D84
 F27 F26 F36; G2120 G2108 D01 D60
 F35 D11 D10 D50 D85 F27 F26 F36;
 P1978*R P0839 D01 D50 D63 F41;
 H0022 H0011; S9999 S1285*R; S9999
 S1387;

Polymer Index [1.18] 018 ; P1707 P1694
 D01; S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.19] 018 ; G0044
 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51
 D53 D58 D82 R00326 1013; P1332
 P1694; H0011*R; S9999 S1285*R;
 S9999 S1387; P1150;

Polymer Index [1.20] 018 ; G1558 D01
 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47
 R00351 444; P8004 P0975 P0964 D01
 D10 D11 D50 D82 F34; P0055; H0000;
 S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.21] 018 ; G1149*R
 G1092 D01 D18 D76 F32 F30 D10*R
 D18*R; G1161 G1150 G1149 G1092 D01
 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F32
 F30 R00470 9523; G2335 D00 D64 D69
 C* 4A O* 6A Cl 7A R00365 221; P0862
 P0839 F41 F44 D01 D63; H0011*R;
 S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.22] 018 ; G1854*R
 G1843 D01 F73 D10*R D13*R; G1945*R
 G1843 D01 F73 D10*R D13*R; G1934
 G1854 G1843 D01 F73 D11 D10 D50
 D86; G1854 G1843 D01 D11 D10 D50
 D88 F73 R01455 67214; G1854 G1843
 D01 D11 D10 D14 D13 D31 D50 D76

D92 F73 R01624 129505; P0931*R
P1592 P0839 H0260 H0011 H0044 F41
F77 D01 D63; H0011*R; S9999
S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.23] 018 ; G1672*R
G1649 D01 F09 F07 D10*R D13*R;
G1672 G1649 D01 D11 D10 D50 D86
F09 F07 R01062 1385; G1672 G1649
D01 D11 D10 D14 D13 D31 D50 D76
D90 F09 F07 R04047 129999; G1672
G1649 D01 D11 D10 D50 D84 F09 F07
R00905 11399; G1343*R G1310 G4024
D01 D60 F37 F35 E00 D10*R D13*R;
G1343 G1310 G4024 D01 D11 D10 D50
D60 D86 F37 F35 E00 E13 R01060
8770; G1343 G1310 G4024 D01 D11
D10 D50 D60 D84 F37 F35 E00 E11
R00900 265; G2062*R D01 D60 F07
F35; G2084 D01 D23 D22 D31 D41 D50
D77 D86 F71 R00776 2053; G2084 D01
D23 D22 D31 D41 D50 D79 D92 F71
R08563 22133; P0760 P0635 P0839
H0260 F41 F70 D01 D63; H0011*R;
S9999 S1285*R; S9999 S1387; P0055;

Polymer Index [1.24] 018 ; D10*R
D18*R; G1025*R G0997 D01 F28 F26
D10*R D13*R; G1025 G0997 D01 D11
D10 D50 D82 F28 F26 R00822 21;
G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D85
F28 F26 R01075 10816; G1025 G0997
D01 D11 D10 D14 D13 D31 D50 D76
D88 F28 F26 R00770 129449; G1036*R
G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D84
F28 F26; G1047*R G1025 G0997 D01
D11 D10 D50 D86 F28 F26; G1081
G1070 G0997 D01 F29 F26 D11 D10
D50 D83; G1343*R G1310 G4024 D01
D60 F37 F35 E00 D10*R; G1343 G1310
G4024 D01 D11 D10 D50 D60 D86 F37
F35 E00 E13 R01060 8770; G1343
G1310 G4024 D01 D11 D10 D50 D60
D84 F37 F35 E00 E11 R00900 265;

G1343*R G1310 G4024 D01 D60 F37
 F35 E00 D13*R; G1343*R G1310 G4024
 D01 D60 F37 F35 E00 D18*R; G1343
 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31 D50
 D60 D76 D88 F37 F35 E00 E21 R00702
 6328; G1343 G1310 G4024 D01 D19
 D18 D31 D50 D60 D76 D88 F37 F35 E00
 E20 R01023 1211; G1070*R G0997 D01
 F29 F26; G1365 G1343 G1310 G4024
 D01 D60 F37 F35 E00 E28 D14 D13 D31
 D76 D50 D88; G1343*R G1310 G4024
 D01 D60 F37 F35 E00 E22 D20 D18 D32
 D78 D50 D92; G1376*R G1310 G4024
 D01 D60 F38 F35 E30; G1376 G1310
 G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76
 D89 F38 F35 E30 E31 R01328 129504;
 G2108*R D01 D60 F35; G2120 G2108
 D01 D60 F35 D11 D10 D50 D84 F27 F26
 F36; G2120 G2108 D01 D60 F35 D11
 D10 D50 D85 F27 F26 F36; G2131 D01
 D23 D22 D31 D42 D50 D77 D86 F43
 R01295 5938; P0839*R F41 D01 D63;
 S9999 S1285*R; S9999 S1387;
 H0011*R; P0055;

Polymer Index [1.25] 018 ; G3714
 P0599 D01 F70 R24040 90158; S9999
 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.26] 018 ; D01 D11 D10
 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F08 F07
 F24 F28 F26 F34 H0293 P0599 G3623
 M2313 R03882 104328; S9999
 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.27] 018 ; G3623*R
 P0599 D01; S9999 S1285*R; S9999
 S1387;

Polymer Index [1.28] 018 ; G0566
 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58
 D63 D84 F41 F89 R00835 829; H0000;
 S9999 S1285*R; S9999 S1387;

Polymer Index [1.29] 018 ; G0260*R
G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58;
H0000; H0011*R; S9999 S1285*R;
S9999 S1387; P0088;

Polymer Index [1.30] 018 ; ND01; Q9999
Q6893 Q6826; B9999 B3021 B3010;
B9999 B5481 B5403 B5276; N9999
N5798 N5787 N5765; N9999 N7169
N7023; B9999 B5458 B5403 B5276;
Q9999 Q7818*R; N9999 N7192 N7023;
K9676*R; K9563 K9483; K9449; B9999
B4035 B3930 B3838 B3747; Q9999
Q8366*R; K9745*R; B9999 B5389
B5276; B9999 B5243*R B4740; N9999
N6940 N6939; J9999 J2904; J9999
J2960 J2915; B9999 B4397 B4240;
B9999 B4411 B4400 B4240; B9999
B4422 B4400 B4240; K9870 K9847
K9790; N9999 N6371 N6337; N9999
N7012; N9999 N6428; N9999 N5992
N5970;

Polymer Index [1.31] 018 ; G3452 D00
F44 C* 4A O* 6A Ca 2A R01278 89827;
D00 F80 O* 6A Al 3A Si 4A R01949
129788; A999 A237;

Polymer Index [1.32] 018 ; A999 A544
A486; K9869 K9847 K9790;

Polymer Index [1.33] 018 ; D00 F20 Ti
4B Tr O* 6A R01966 686; A999 A102
A077;

Polymer Index [1.34] 018 ; A999
A248*R;

Polymer Index [1.35] 018 ; D01 D11 D10
D50 D63 D85 D87 D89 F27 F26 F28 F89
F41; G1070 G0997 D01 D11 D10 D50
D83 F29 F26 R00113 490; G1070 G0997
D01 D11 D10 D50 D86 F29 F26 R00032
107456; A999 A384; A999 A771;

Polymer Index [2.1] 018 ; G1025*R
 G0997 D01 F28 F26; G1025 G0997 D01
 D11 D10 D50 D82 F28 F26 R00822 21;
 G1036 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50
 D84 F28 F26 R00908 1935; G1025
 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F28 F26
 R01300 813; G1047 G1025 G0997 D01
 D11 D10 D50 D86 F28 F26 R01422
 3130; G1025 G0997 D01 D11 D10 D50
 D84 F28 F26 F34 R00930 243; G1343*R
 G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00;
 G1343 G1310 G4024 D01 D50 D60 D82
 F37 F35 E00 E10 R01152 95; G1343
 G1310 G4024 D01 D11 D10 D50 D60
 D84 F37 F35 E00 E11 R00900 265;
 G1343 G1310 G4024 D01 D11 D10 D50
 D60 D86 F37 F35 E00 E13 R01060
 8770; G1456*R G1445 G4024 D01 D63
 F41 F90 E00 E10 E11 E13 D11 D10 D50
 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90;
 G2108*R D01 D60 F35; G2131*R D01
 F43; G2153*R D01 F07; G2153 D01 D11
 D10 D50 D82 F08 F07 F27 F26 R01131
 408; G2175 G2153 D01 F07 D11 D10
 D50 D83 F08 F27 F26; G2084*R D01
 F71; G2062*R D01 D60 F07 F35;
 G1672*R G1649 D01 F09 F07 D11 D10
 D50 D84 D86; G2062 D01 D11 D10 D50
 D60 D86 F08 F07 F36 F35 R00205 8988;
 G1672 G1649 D01 D11 D10 D50 D86
 F09 F07 R01062 1385; G1672 G1649
 D01 D11 D10 D50 D84 F09 F07 R00905
 11399; P0760 P0635 P0839 H0260 F41
 F70 D01 D63; H0011*R; H0237*R;
 S9999 S1285*R; S9999 S1387; P0055;
 P0055;

Polymer Index [2.2] 018 ; ND01; Q9999
 Q6893 Q6826; B9999 B3021 B3010;
 B9999 B5481 B5403 B5276; N9999
 N5798 N5787 N5765; N9999 N7169
 N7023; B9999 B5458 B5403 B5276;
 Q9999 Q7818*R; N9999 N7192 N7023;

K9676*R; K9563 K9483; K9449; B9999
 B4035 B3930 B3838 B3747; Q9999
 Q8366*R; K9745*R; B9999 B5389
 B5276; B9999 B5243*R B4740; N9999
 N6940 N6939; J9999 J2904; J9999
 J2960 J2915; B9999 B4397 B4240;
 B9999 B4411 B4400 B4240; B9999
 B4422 B4400 B4240; K9870 K9847
 K9790; N9999 N6371 N6337; N9999
 N7012; N9999 N6428; N9999 N5992
 N5970;

Polymer Index [2.3] 018 ; B9999 B5094
 B4977 B4740;

Polymer Index [2.4] 018 ; G3452 D00
 F44 C* 4A O* 6A Ca 2A R01278 89827;
 D00 F80 O* 6A Al 3A Si 4A R01949
 129788; A999 A237;

Polymer Index [2.5] 018 ; A999 A544
 A486; K9869 K9847 K9790;

Polymer Index [2.6] 018 ; D00 F20 Ti 4B
 Tr O* 6A R01966 686; A999 A102 A077;

Polymer Index [2.7] 018 ; A999 A248*R;

Polymer Index [2.8] 018 ; D01 D11 D10
 D50 D63 D85 D87 D89 F27 F26 F28 F89
 F41; G1070 G0997 D01 D11 D10 D50
 D83 F29 F26 R00113 490; G1070 G0997
 D01 D11 D10 D50 D86 F29 F26 R00032
 107456; A999 A384; A999 A771;

Polymer Index [3.1] 018 ; H0124*R;

Polymer Index [3.2] 018 ; J9999 J2904;
 Q9999 Q8991; K9676*R; K9552 K9483;

Polymer Index [4.1] 018 ; D01 D11 D10
 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F24 F29
 F26 F34 H0293 P0599 G3623 R01863

107779; S9999 S1285*R;

Polymer Index [4.2] 018 ; N9999 N7012;
Q9999 Q8560 Q8366; ND01;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1998-022545

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1998-050827